

## GAS SUPPLY PROCESS AND APPARATUS

Patent number: JP48093596  
Publication date: 1973-12-04  
Inventor:  
Applicant:  
Classification:  
- international: C01B13/22; C01B13/20; (IPC1-7): C01G1/02  
- european: C01B13/22  
Application number: JP19730010627 19730125  
Priority number(s): GB19720007570 19720218

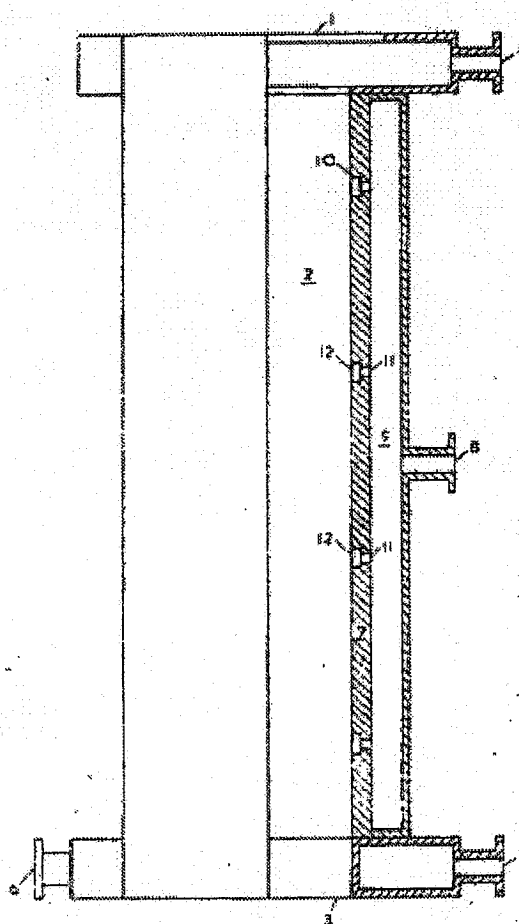
## Also published as:

NL7300458 (A)  
GB1358224 (A)  
FR2172098 (A1)  
DE2254859 (A1)  
BE794694 (A)

Report a data error here

Abstract not available for JP48093596  
Abstract of corresponding document: GB1358224

1358224 Gas contact apparatus BRITISH TITAN Ltd 28 Sept 1972 [18 Feb 1972] 7570/ 72  
Heading B1F [Also in Division CII] Metal oxides are produced by vapour phase oxidation of metal halides by introducing into one end (1) of a reaction zone (2) a hot stream of primary gas consisting of inert gas, oxidising gas or metal halide, and introducing into the primary stream from a plurality of apertures (10) a secondary gas consisting of oxidising gas and/or metal halide, the apertures being fed from a manifold (9) such that the gas cools the reactor walls before injection and having a larger cross-sectional area at their outlet end (12) than at their inlet end (11). The primary gas may be heated by an electric arc or by pre-combustion. The increase in the cross-section of the apertures may be stepped or gradual and may be from .01-.2" to .05-.5" in diameter.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫特許公報(B2)

昭55-25125

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和55年(1980)7月3日

Date of publication of patent:

発明の数 1 July 3, 1980

C 01 B 13/24

7059-4G

C 01 G 23/07

7202-4G

(全5頁)

1

2

## ⑭微分金属酸化物の製造法

⑮特 願 昭48-10627

⑯出 願 昭48(1973)1月25日

JP-A 公 開 昭48-93596

⑰昭48(1973)12月4日

優先権主張 ⑱1972年2月18日⑲イギリス(G  
B)⑳7570/72

㉑発 明 者 ケネス・アークレス

イギリス国テイスサイド・スト  
ックトン・オン・テイス・イーグルス  
クリック・ヤーム・ロード・ハイ  
フィールド・ガーデンズ1㉒出 願 人 チオクサイド・グループ・リミテ  
ッドイギリス国ロンドン・ダブリュ1  
エイ4エックスピー・ストラッ  
トン・ストリート10

㉓代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

## ㉔特許請求の範囲

1 対応する金属ハロゲン化物の酸化によつて微粉金属酸化物を製造する方法であつて、反応帯の一端に不活性ガス、酸化性ガスもしくは金属ハロゲン化物より成る高温度の第1ガス流を導入する段階と、前記第1ガス流中へ前記反応帯の少くとも一部分を取巻き、複数個の孔を含有する噴射装置を通つて酸化性ガスおよび/または金属ハロゲン化物より成る第2ガスを導入する段階とを包含し、前記第2ガスは前記噴射装置の壁を冷却し、その際前記孔を通つて第1ガス流の中へ通過する前に予熱されるような態様で前記反応帯に供給され、又前記孔はその長さに沿つて少くとも2つの異なる断面積を有するように形成され、その小さい方の断面積部分は前記第2ガス用の孔の入口端に存在することを特徴とする微粉金属酸化物の製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は高温度で対応する金属ハロゲン化物を酸化することによつて、細分化された金属酸化物の製造に適する方法と装置に関する。

5 本出願人の特公昭49-30916公報には、高温において対応するハロゲン化物の蒸気を酸化することによつて、細分化された金属酸化物の製造の方法と装置が記載されている。この明細書の特許請求の範囲の方法と装置は、反応帯の一端に(不活性ガスもしくは反応体の一つである)アーク加熱の第1ガスを導入し、更に噴射器を通じて(酸化性ガスおよび/または金属ハロゲン化物である)第2ガスを第1ガスの中へ導入することを指向するもので、前記噴射器は前記反応帯の壁の  
15 少くとも一部分を形成し、従つて第1ガス流を包囲し、又孔を備えていて、その孔を通つて第2ガスが反応帯に入る前に、前記噴射装置の壁を冷却するような態様で(かくすることにより、予熱される)供給された後に第2ガスが入ることになつ  
20 ている。特公昭49-30916号公報の第5図および第6図は、その明細書の実施例1および2に記載されているこれらの図面に示された前記装置および該装置の操作方法の好適な実施例を示している。

特公昭49-30916号公報に記載されたものと同一の装置と方法は、若干欠点を有しており、特に第5図および第6図に示された如き噴射装置、例えばその長さを増加する装置と、該装置の壁に沿つて隔置された多数の穴を設けている点に若干  
30 の欠点を有していることが現在判明するに至つた。

本発明の目的はこれらの欠点を軽減もしくは排除する装置と方法を提供することである。

従つて、本発明は対応する金属ハロゲン化物の酸化によつて細分化された金属酸化物を製造する方法であつて、反応帯の一端の中へ不活性ガス、もしくは酸化性ガス、又は金属ハロゲン化物より成る第1ガスの高温流動体を導入する段階と、前

3

記反応帯の少くとも一部を取巻き、又複数個の孔を包含する噴射装置を通つて、第1ガス流の中へ酸化性ガスおよび/または金属ハロゲン化物より成る第2ガスを導入する段階とを包含し、前記第2ガスは前記噴射装置の壁を冷却する如き態様で5 反応帯に供給され、それによつて第2ガスが前記孔を通つて第1ガス流の中へ通過する前に予熱され、又前記噴射装置の中の孔はその長さに沿つて少くとも2つの異なる断面積を有するように形成され、その小さい方の断面積部分は第2ガスに對10 する孔の入口の末端に存在する特徴を有している。

本発明は、また金属ハロゲン化物の酸化に適する装置を包含し、該装置は対向端に入口と出口を有し、且複数個の孔を有する噴射装置によつて少くとも一部取巻かれていたる反応器と、ガスもしくは蒸気が前記孔を通じて反応器に入る前に、噴射装置の壁の少くとも一部分の上を通過する如き態様でガスもしくは蒸気を前記反応器に供給する装置とを包含し、前記噴射装置の孔はその長さに沿つて少くとも2つの異なる断面積を有するように20 形成され、その小さい方の断面積部分は、ガスもしくは染気のための孔の入口の末端に存在する特徴を有している。

前記特公昭49-30916号公報、特にその明細書の第5図、第6図に記載のタイプの装置は、25 第2ガスが第1ガスの流れに入つて行く孔の端縁のまわりに金属酸化物がかなり附着するという欠陥があることが判明した。この問題は特に多数の孔を有する長い噴射装置を使用する場合に顕著である。この少くとも一つの理由は、第1ガスの入口30 と反応生成物の出口との間の本質的な圧力降下にあると信じられるが、前記反応生成物は、噴射装置の周辺の孔を通るガスの満足な分散を確保するためには、短い噴射装置におけるよりも高速度で第2ガスが前記孔を通つて導入されることを必要35 とするものである。しかし前記孔からの第1ガス流に入る第2ガスの流速が大であればある程、その点において渦流を生じ、又混合反応体の再循環を引き起す傾向があり、これによつて順次該反応体が噴射装置の壁に衝突し、特に前記孔の周辺に金40 属酸化物の析出および附着をもたらし結果となる。

現在では、第2ガスが満足な分散のために所要の速度で孔に入つた後に、第1ガス流に入る前にそのガス流の速度を落とす装置が作られるならば

4

この欠陥は避け得られることが判明した。前記孔の内部における前記ガス流の減速は、前記孔の最初の部分間の孔の断面積を増加することによつて達成されるが、該孔の断面積はすべての孔ならびに第1ガス流への出口のオリフィスを通る第2ガスの所望の分散を確保するために慎重に決定される。

前記孔を通る第2ガスの所望の分散を確保するために必要な孔の最初の部分の断面積は、例えば噴射装置内のガス圧力、使用できる孔を通つて導入される第2ガスの容量、および第2ガスが前記孔に最初に供給され得る圧力等の多くの要因によつて決定されるので、従つてこの数値の正確な数字を出すことは不可能である。しかし一般に前記最初の部分が0.254mmから5.08mm(0.01インチから0.20インチ)、特に0.254mmから2.54mm(0.01インチから0.10インチ)、好適には0.508mmから2.54mm(0.02インチから0.10インチ)特に0.508mmから1.524mm(0.02インチから0.06インチ)の範囲の直径を有する円形オリフィスである如き孔を設けると好都合であることが判明した。勿論これらの孔は必ずしも円形でなければならぬ必要がなく、ただ製作が容易であるために推奨されるだけである。

通常前記孔の最初の部分のサイズ即ち小さい方の直径は、その孔のこの部分における圧力降下が0.007Kg/cm<sup>2</sup>から0.7Kg/cm<sup>2</sup>(0.1~10p.s.i.)、特に0.035Kg/cm<sup>2</sup>から0.350Kg/cm<sup>2</sup>(0.5~5p.s.i.)になるように選択されるが、これらの範囲内の推奨される圧力降下は操業規模によつて決まるものである。

通常、前記孔の最初の部分は、その孔の長さの10%から50%の一定の断面積部分であり、これによつて前記断面積は十分に増加され、又ガスの速度を所要数値に減少するために十分の長さだけ増加される。繰返し述べるが、これらの寸法はあらゆる場合するように規格化することが困難であるが、一般に前記孔の残孔の残余長さについては、1.27mm乃至12.7mmの(0.05~0.50インチ)範囲内の数値に、好適には2.54mm乃至7.62mm(0.10~0.30インチ)の範囲内の数値に、例えば大きい方の孔の直径を少くとも1.5倍、好適には3倍の長さだけ、前記孔(円形の場合)の直径を増加することによつて断面積を増加

5

することが一般に適当であることが判明した。

前記孔の断面積は、最初の入口のオリフイスに従つて増加されるべきであるということは、本発明の目的のために重要であるが、通常前記孔に沿つて僅かに2つの異なる断面積があるに過ぎない。5  
しかし、もし所望ならば断面積を2倍以上に、例えば3倍もしくは4倍にも増加してもよく、もし所望ならば小さい方の断面積から第1ガス流中への出口小孔まで連続的に増加するようにしてもよい。

前記噴射装置の盆は、製作の容易性と良好な熱伝導性の理由から金属製である。特に適当な金属はアルミニウム、ニッケルおよびこれらの金属の合金又はステンレス鋼である。

同一の第2ガスが導入される単一群もしくは複数群の孔は、例えば該単一群もしくは複数群の孔を取巻くジャケットを径由して、共通の多岐管によつて供給されることも又望ましいが、これは単一もしくは複数の第2ガスの供給に要する配管工事を簡単にし、前記噴射装置の壁の冷却を改善す20  
るからである。

特に長い噴射装置を使用する場合には、膨張と収縮の問題が起るが、これらは適当な装置、例えば“階段”を備え、その階段と階段間では膨張が可能な如く、区画された噴射装置の壁を作つて膨張に対して備えることにより回避することができる。このような階段はもし所望ならばばねの上に乗せられたものでもよい。同様に単一もしくは複数の第2ガスが前記孔に入る前に供給される周囲を取巻くジャケットは、膨張と収縮に順応するた30  
めに（これ又ばねに乗せられた）ペローの形をしていてもよい。

第2ガスは、例えば酸素と4塩化チタンの如き（もし所望の場合には4塩化シリコンおよび/または塩化アルミニウムの如き追加剤を加えて）予め混合された酸化性ガスと金属ハロゲン化物か、もしくは酸化性ガスもしくは金属ハロゲン化物より成っているかの何れかである。（前記酸化性ガスもしくは金属ハロゲン化物は、同一噴射装置内の異なる群の孔を通つて別個に導入されてもよく40  
また所望ならば前綿追加剤を夫々含有してもよい）

もし第1ガスが単に熱媒体として使用される不活性ガスである場合は、その時は双方の反応体は当然前記噴射装置を通つて普通の状態で導入され

6

る。もし前記反応体の一つが第1ガスを構成しているならば、その際は一反応体のみが噴射装置を通つて導入される必要がある。しかし一反応体の一部、例えば酸素を第1ガスとして使用し、残部の酸素および金属ハロゲン化物を、（金属ハロゲン化物が4塩化チタンである場合には、塩化アルミニウムおよび/または4塩化シリコンを適当に添加して）前記噴射装置を通じて予め混合および/または別々に導入することが推奨される。

10 第1ガスは前記特公昭49-30916号公報に記載し、且特許請求の範囲とした如く電弧加熱することが望ましいが、必ずしもそうする必要はない。例えば前記第1ガスは一酸化炭素もしくは炭化水素の燃焼生成物の如く金属ハロゲン化物の酸化を始めさせ、そしてその酸化を維持することができ何れか適当なガス組成より成つていてもよいが、しかし後者の場合は水が存在する場合には、好ましくない塩化水素を生成する結果となる。

反応生成物は、例えば第1冷却器で、次に再循環された残部ガスと混合することによつて、最初に冷却した後、ソック・フィルター（Sock filters）の如き通常の方法によつて収集することが望ましい。別法として前記反応生成物を反応器の中へ通過させてもよく、該反応器中では金属ハロゲン化物は一層酸化されて対応する金属酸化物となる。かかる場合には、本発明による反応生成物は金属ハロゲン化物の次の酸化の核となることができる。

最後に、前記生成物は2酸化チタンの如き顔料用金属酸化物である場合には、分級、被覆、使用前の乾燥および/または微粉砕の如き通常の後処理が使用に先だつて施されるのが普通である。

添附図面は本発明の一実施例を示し、この実施例では高温の第1ガスが入口1を通つて噴射装置即ち反応器2の中へ入り、しかる後出口3を通つて出て行く。前記装置の表面に第1ガスによる附着を起さないように保持するため4を通つてガスの一掃が実施され、前記噴射装置の壁7に対して如何なるその後の反応からも熱の移動を最少限にするため冷却剤が5に導入され、6から排出される。第2ガスを形成する予め混合された反応体は8を通じてジャケット9の中へ導入されるが、該ジャケット内では第2ガスが前記噴射装置の壁の表面を越えて流れ、孔10を経由して高温の第1

7

ガスを含有する反応器中に入る前に、前記壁の表面を冷却する。孔10は図示されているものと同一断面の各水準においては孔の数を略図的に示しており、この図では前記反応体は小さい方の断面のオリフィス11を通つて、周囲のジャケット

5 から入り、オリフィス12を通つて前記孔から出て(前記反応体がオリフィス11から出た時と比較して減少した速度で)反応器の中へ入る。

次の実施例は本発明の工程を実施する一方法について記載する。

#### 実施例

添附図面に示されるタイプの反応器は、外径が127mm、内径が76.2mmで、長さが152.4mmのアルミニウム管によつて組立てられており、該反応器はTiO<sub>2</sub>の重量の夫々2%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0.3%のSiO<sub>2</sub>を作るに十分な塩化アルミニウムと4塩化シリコンを含有する酸素と4塩化チタンとを予め混合して入れてあるジャケットによつて取巻かれている。

前記噴射装置の壁には、28の孔が14列合計392の孔が設けられた。各孔は最初のオリフィスは直径1.19mm(0.047インチ)で、5.08mm(0.2インチ)だけこの寸法で伸び、該孔の残りの長さに対しては3.18mm(0.125インチ)の直径に増加したオリフィスより成つてい

(1分間に12モルの)酸素が前記噴射装置の

8

上部に密封されたプラズマガン中で3400°Kの平均温度まで予熱され、しかる後入口4を通じて1分間に1モルの割合で前記反応器の中へ同時に導入された。150°Cに予熱された予め混合された前記酸素、4塩化チタン、3塩化アルミニウム、4塩化シリコンは、1分間に酸素23モル、4塩化チタン24モルの割合で前記反応器を取巻くジャケットの中へ導入された。

製造された2酸化チタンが回収され、これが優秀な品質であることが判明した。

前記工程は上記の如く48時間操業されたが、該操業後には噴射装置の壁には、特に前記孔の周囲には殆どTiO<sub>2</sub>の附着が認められなかつた。

従来の経験では、同一条件のもとにおける同一工程で、(上記孔の小さい方のオリフィスの断面横と等しい)一定の断面の孔の場合には、同一時間内でも前記噴射装置の壁、特に孔の周囲には著しいTiO<sub>2</sub>の附着が発生したことが知られてる。

#### 図面の簡単な説明

添附図面は本発明の一実施例を示す。

1……入口、2……噴射装置(反応器)、3……出口、7……噴射装置の壁、9……ジャケット、10……孔、11……小さい直径のオリフィス、12……大きい直径のオリフィス。

(5)

特公 昭 5 5 - 2 5 1 2 5

